

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00247113

PRODUCTION OF PAPER FOR RECODING AQUEOUS INK

PUB. NO.: 53-049113 [JP 53049113 A]
PUBLISHED: May 04, 1978 (19780504)
INVENTOR(s): NAGAI KOICHI
MATSUKUMA DAISAKU
APPLICANT(s): JUJO PAPER CO LTD [359170] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 51-120908 [JP 76120908]
FILED: October 08, 1976 (19761008)
INTL CLASS: [2] D21H-003/54; D21H-001/38
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);
15.3 (FIBERS -- Paper & Pulp)
JAPIO KEYWORD:R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics)
?

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—49113

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)5月4日
D 21 H 3/54 39 D 21 7107—47
D 21 H 1/38 39 B 22 7107—47 発明の数 3
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭水性インキ記録用紙およびその製造方法

⑯発明者 松隈大作
東京都北区王子5—21—1 十
條製紙株式会社研究所内
⑰出願人 十條製紙株式会社
東京都北区王子1丁目4番1号
⑱代理人 弁理士 市川理吉 外1名

⑲特 願 昭51—120908

⑳出 願 昭51(1976)10月8日

㉑発明者 永井弘一
東京都北区王子5—21—1 十
條製紙株式会社研究所内

明 細 書

1. 発明の名称

水性インキ記録用紙およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 木材パルプ成分100、微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂成分10以上、湿潤強度増強剤成分0.1以上が均一に混和されてなる

pH 5.5～9.5の木材パルプ抄製シートの少なくとも表裏いずれかの一面には、1 g/m²以上の量の水溶性高分子成分が、木材パルプ抄製シートの木材パルプ層の繊維内に含浸された水溶性高分子含浸層を形成していることを特徴とする水性インキ記録用紙。

(2) 木材パルプ成分100、微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂成分10以上、湿潤強度増強剤成分0.1以上が均一に混和されてなる

pH 5.5～9.5の木材パルプ抄製シートの少なくとも表裏いずれかの一面には、1 g/m²以上の量の水溶性高分子成分とカチオン性高分子成分との混和高分子成分が、木材パルプ抄製シートの木材パルプ層の繊維内に含浸された混和高分子含浸層を形成していることを特徴とする水性インキ記録用紙。

(3) 木材パルプに対して微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂成分10%以上、湿潤強度増強剤0.1%以上を含有する木材パルプ混合物を、pH 5.5～9.5に調整したのち抄製し、得られた抄製紙の少なくとも片面に、固形分換算で1 g/m²以上の水溶性高分子の水溶液を含浸してから乾燥処理に付すことを特徴とする水性インキ記録用紙の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水性インキによる印刷、記録に適した記録用紙とその製造方法に関するものであり、特にインキジェット方式による記録に際し、インキの吸収が速やかで、かつインキドットの広がり少なく、ぼけの少ない鮮明な印字画像が得られ、しかもインキの発色濃度の低下を最少限に抑えることのできる水性インキ記録用紙およびその製造方法を提供するものである。

従来の印刷、記録では、ほとんど油性のインキが用いられており、印刷、記録用紙としても、油性インキを対象とした物性のものへの改良が

インキが流れ出すブリード現象が生じたり、個別的接触によるインキの転移や汚れを生じやすいという欠点を有している。

一般に紙によるインキ吸収の具合は、紙およびインキの双方の性質に関係するもので、いずれか一方の特性のみでは、インキ吸収の遅速、インキドットの広がり具合などを定量的に表現することはできないが、定性的には、

- (1) 高い吸収速度を有すること
- (2) インキ量に応じた十分な吸収容量を有すること
- (3) インキドットが紙面内で過度に広がらないこと
- (4) 適度の白色度明度を有すること
- (5) インキの発色を妨げる物質を含んでいないこと

特開昭53-49113 (2)
重ねられてきたが、近年、油性インキのなかで、特に揮発性の大きいインキを用いるグラビア印刷などでは、揮発溶剤による環境汚染の問題から、油性インキを水性インキへ転換する試みがなされるようになってきている。

また、一方においては、新しい記録方式であるインキジェット法においては、インキの適性上、水性インキが使用されることが多いのが実情である。

従来の油性インキによる印刷、記録用紙をそのまま上記のような水性インキによる印刷、記録用紙として使用することは記録品質の点や、作業性の面で満足する結果が得られていない。すなわち、通常市販されている上質紙は、ロジンサイズ処理が施されているために、水性インキの吸収性が悪く、特に高速の印刷、記録時に

(6) 適度の耐水性を有すること
等の性質が水性インキ記録用紙としての適否を左右するものである。

例えば、インキ吸収性の乏しい用紙を印刷、記録用紙として使用した場合には、インキドットが用紙面上に滲りやすいため、接触部のドットにインキドットが流れ出したり、または重なり合ったドットが流れ出したりするモットリングやブリードなどの現象を起すし、逆に例えば無サイジングの用紙のごとき、インキ吸収性の良すぎる紙を用紙として使用した場合には、インキドットが平面方向に広がり、解像力の低下およびコントラストの低下をまねくこととなる。

インキ吸収性が大きい紙ほど、インキドットの広がりが大きいので、理想的にはインキの吸収が紙の厚さ方向（Z方向）のみに行なわれる

ようにして、「インキ吸収性を大きくし、しかもインキドットの広がり小さく維持させる」という相矛盾する二つの性質を併えた紙をインキ記録用紙として使用することである。

本発明者等は、上述のような相矛盾する二つの性質を兼備する用紙について鋭意研究の結果、特許請求の範囲第1～2番目に記載した構成とすることにより、インキ吸収性およびインキ吸収容量が大きく、しかもドットの広がりが小さく、かつ優れたインキ発色と優れたコントラストを与え、記録品量の点において、および作業性の点において十分満足のゆく水性インキ記録用紙を提供するものであり、特許請求の範囲第3番目に記載した構成とすることにより、上記の諸特性を有する記録用紙を連続的に、しかも容易な工程の組み合わせによつて簡単に製造す

が事実であり、本発明の記録用紙においては、微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂の内装と、水溶性高分子の含浸層とが組み合わせ、つて初めて初期の目的が達成されるものである。

微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂の内装によるインキの発色濃度の低下を十分に抑制するためには、紙内に少なくとも1 g/m²以上好ましくは2 g/m²以上の水溶性高分子の含浸層が形成されていることが必要であり、この塗工量は通常の表面サイズにおけるサイズ剤のせいぜい0.5～1 g/m²という値に比較して明らかにより多量の塗工量を必要とするものであるので、抄製時における事実上のいわゆる内添サイジングを省略して塗工を容易にしておくことが好ましい。しかしながら、本発明の抄製紙においては、微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂が大量に内装さ

ることのできる製造方法を提供するものである。

本発明の記録用紙においては、木材パルプ成分中に木材パルプに対して10%以上の量で、概ね均一に内装されている微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂成分によつて紙の嵩性が付与され、インキの吸収性が向上するばかりでなく、インキドットの広がりが抑えられるという特性が発現されており、パルプ層の^{浸された}紙内に含水溶性高分子の含浸層によつて上記微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂の内装によるインキの発色濃度の低下を抑制している。インキドットの広がりを、実用的な範囲内に抑制させるためには、前述の微粉末状の尿素-ホルマリン樹脂は、木材パルプ成分に対して10(重量)%以上内装されなくてはならず、一方において、このことはインキの発色濃度の低下をまねく要因となること

れているので、紙の嵩性に加えて表面サイズ液の吸収性が良好になつているので、内添サイジングの省略は必ずしも必要なことではない。

本発明において紙内に^れ含浸される水溶性高分子の例としては、澱粉、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロースおよびその他のセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、グルコマンナンガム酸、カゼイン、ゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンジイミン、ポリスチレンスルホン酸塩およびこれらの誘導体などが挙げられる。

紙内に散けられる含浸層を形成する水溶性高分子として、本来カチオン性を有するもの、あるいは部分カチオン化高分子を使用することは、

染色濃度を向上させる度合が大きく、その効果が一段と大きい。したがって、このようなカチオン性を有さない水溶性高分子を使用する場合においても、カチオン活性剤のようなカチオン性高分子と混合して使用することにより、その効果をより増大させることができる。

本発明の記録用紙において、木材パルプ成分に対して、固形分として0.1（重量）%以上の澱糊強度増強剤、例えばポリアミドエビクロルヒドリン樹脂（商品名カイメン557，ドイツハーキュレス社製）の内填は、水溶性高分子溶液による表面サイズ液の内部への浸透が、紙葉の澱糊引つ張り強度を低下させ、断紙の発生原因となることを避けるために必要であるが、かかる澱糊強度増強剤の添加は、木材パルプ中に内填されているもう一つの成分である澱粉末

ホルマリン樹脂（商品名 Pergopak M チバ・ガイギ社製）20部、澱糊強度増強剤澱糊歩留り向上剤としてポリアミドエビクロルヒドリン樹脂水溶液（商品名カイメン557，ドイツハーキュレス社製）を樹脂成分換算量で0.3部加え、試験用フォードリニア型抄紙機で坪量60 g/m²のシート（I）を抄紙した。（以下本抄紙紙を Pergopak M 内添紙（I）と略称する。）また比較のために L B K P 100部に対し、タルク20部、ポリアミドエビクロルヒドリン樹脂水溶液を樹脂成分換算量で0.3部を加えてシート（II）を抄紙した。これらの2種類のシートにサイズプレスで、澱化澱粉（商品名王子エース，王子コーンスターチ社製）を固形分換算量でそれぞれ5.0 g/m²，4.5 g/m²の割合で塗工して、本発明の表面塗工紙（III）および比較のための表

特開昭53-49113(4)

伏の尿素-ホルマリン樹脂の歩留りを向上させる効果をも有している。

一般の木材パルプ抄紙において、内添サイズ剤の定着剤として使用される硫酸バンドは、水性インキに用いられる染料の染色、分散を妨げるおそれがあるので、本発明の記録用紙においては硫酸バンドの使用は好ましくなく、pH 5.5～9.5の中性域で抄紙を行うことが必要である。

したがって、前述の澱糊強度増強剤としても、かかる中性領域で効果を有するものを使用することが効果的である。

以下、本発明の記録用紙の製造方法および得られた紙葉の性質を実施例に基づいて説明する。

実施例 1.

フリーネス300 mlの広熱耐腐クラフトパルプ（L B K P）100部に対し澱粉末伏の尿素

面塗工紙（N）を得た。

これら4種類の紙葉に、市販の上質紙（V）を加えた5種類の紙葉に、ノズル径50 μmの3個のインキジェットガンからそれぞれCyan，Yellow，Magentaの3色の水性インキを同時に噴射させ、インキ粒子径70 μmの印刷を行つた。各紙葉の性質および印刷結果の複製状態を第1表に示す。

なお、使用インキの粘度は1.5 c. p. であつた。

表 1

紙の 番号	坪量 (g/m ²)	密度 (g/cc)	ステキヒト サイズ度 (SEC)	紙面上で のドット径 (μm)	インキの 流れ出し 状態	記録後の 発色 濃度※
I	64	0.55	0	200	無	0.76
II	64	0.58	0	240	微有	0.81
III	64	0.59	0	190	無	0.85
IV	64	0.62	0	230	微有	0.92
V	64	0.78	21	180	大	1.09

※マクベス濃度計により、Cyan部分の反射濃度を測定したものの。

像の解像度が低いという欠点があった。後者の欠点は、澱粉等の澱粉サイズにより、表面塗工紙(IV)にみられるように多少改善されているが、市販の上質紙(V)よりはるかに悪かった。

Pergopack M内添紙(I)は、インキの流れ出しが全然なく、上述の5系統の紙葉のうちでは最良で、ドット径も市販の上質紙に近い優れた記録特性を有するが、発色濃度が低いという欠点を生じている。

Pergopack M内添紙に、澱粉を、通常使用されるよりも多量に、サイズプレスで塗工した本発明の表面塗工紙(II)においては、インキの流れ出しは、Pergopack M内添紙(I)と略同様に、全然なく、ドット径は多少小さく成つて市販の上質紙(V)のそれに近付き、発色濃度は大幅に向上している。この紙葉に、イン

キより、本発明の製造方法により得られた紙

葉(II)に印刷、記録を行つたものの紙面上でのインキドットの径は、他のもののそれと比較して小さく抑えられ、インキの流れ出しがなく、しかも記録後の発色濃度も、他のもののそれと比較して然程の遜色がみられないことが明瞭である。

なお、市販の上質紙(V)を使用したものは、紙面上でのインキ粒子の拡がりを示すドット径が小さく、また発色濃度も高く、この二点では非常に優れた記録特性を有するが、インキの吸収性が悪く、インキの流れ出しを生ずるため、鮮明な画像は得られなかつた。

タルク内添紙(II)については、発色濃度はかなり高いが、インキドットの流れ出しが位かに認められ、特にドット径が大きく、得られる画

キジェット記録したものの画像の品質は、実用上適用する鮮明なものであつた。

実施例 2.

実施例 1 で抄製した Pergopack M 内添紙(I)に、カチオン澱粉(商品名 L O K S I Z E, 日本コーンスターチ社製)を固形分に換算して 5.0 g/m² の割合でサイズプレスを用いて塗工した本発明の表面塗工紙(II)および実施例 1 で使用したと同様のタルク内添紙(II)に、同じくカチオン澱粉(商品名 L O K S I Z E)を固形分に換算して 4.0 g/m² の割合でサイズプレスを用いて塗工した比較のための表面塗工紙(III)の2系統に、実施例 1 で行つたのと同じ条件でインキジェット記録を行つた。

各紙葉の性質および印刷結果の観察状態を、2表に示す。

第 2 表

紙の 番号	坪 数 (g/m^2)	厚 度 (g/cc)	ステキヒト サイズ度 (SEC)	紙面上で ドット径 (μm)	インキの 流れ出し 状 況	記録後の 染色度※
W	64	0.59	0	190	無	0.91
W	64	0.62	0	220	あり	0.95

※マクベス濃度計により、Cyan 部分の反射率を測定したもの

表面塗工紙 (W) においては、インキの染色度が高く、インキの流れ出しも減少であるが、ドットの広がりが大きく、画像にシャープさがなくなる欠点を有していた。

これに対し、本発明の表面塗工紙 (V) においては、インキの流れ出しは皆無で、ドットの広がりには $190\mu m$ と、実施例 1 の表面塗工紙 (II) と同じ位であるが、染色濃度がさらに改善され

る表面塗工紙 (II) と同様にインキの流れ出しがなく、ドット径は市販の上質紙に近い $190\mu m$ であったが、染色濃度が 0.92 で、表面塗工紙 (II) よりもさらに大幅に改善され、タルク内添紙 (II) および (V) と同等となった。得られた画像は、実施例 2 における表面塗工紙 (V) と同様に、その品質はきわめて秀れていた。

実施例 4.

実施例 1 で抄製した Pergopack M 内添紙 (I) に、炭化澱粉 (商品名王子エース B) とポリビニルアルコール (商品名クラレボパール 117, 株式会社クラレ製) とポリエチレンイミン (商品名ポリミン SN, BASF 社製) とを、8 : 2 : 0.5 の割合で配合したものを、サイズプレスで固形分を算出で $5.3 g/m^2$ の割合で塗工して、本発明の表面塗工紙 (K) を得た。

特開昭53-49113 (G)

て 0.91 と向上していることから明らかであるが、きわめて優秀な品質の画像が得られた。

実施例 3.

実施例 1 で抄製した Pergopack M 内添紙 (I) に、炭化澱粉 (商品名王子エース B) とカチオン性の染料定着剤として使用されているジシアジアミド (商品名サンフィクス 70, 三洋化成工業社製) を 10 : 1 の割合で配合したものを、サイズプレスを用い、固形分を算出で $5.5 g/m^2$ の割合で塗工し、本発明の表面塗工紙 (W) を得た。

得られた紙葉に、実施例 1 と同様の方法でインキジェット記録を行つた。

紙葉の性質および印刷結果の観察状態を第 3 表に示す。

表面塗工紙 (W) においては、実施例 1 におけ

得られた紙葉に、実施例 1 と同様の方法でインキジェット記録を行つた結果を、紙葉の性質とともに第 3 表に示す。

表面塗工紙 (K) においても、実施例 2 における塗工紙 (V) と同等程度の優れた品質の画像が得られた。

第 3 表

紙の 番号	坪 数 (g/m^2)	厚 度 (g/cc)	ステキヒト サイズ度 (SEC)	紙面上で ドット径 (μm)	インキの 流れ出し 状 況	記録後の 染色度※
W	64	0.58	0	190	無	0.92
K	64	0.55	0	190	無	0.90

※マクベス濃度計により、Cyan 部分の反射率を測定したもの

以上、本実施例における各混合物の配合割合は、いずれも重量比である。